

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC945 U.S. PTO
09/748005
12/27/00
12

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年9月19日

出願番号
Application Number:

特願2000-283721

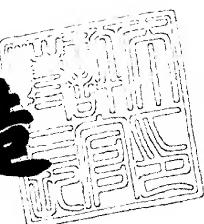
出願人
Applicant(s):

工業技術院長

2000年12月1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3098722

【書類名】 特許願
【整理番号】 11212060
【提出日】 平成12年 9月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 8/02
B01J 14/00
B01J 19/08

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県小牧市城山三丁目17-1 サンハイツ城山パーク1、C-501

【氏名】 岡崎 正治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区志賀町四丁目60-9 アーバンラフレ志賀23棟405号

【氏名】 小西 由也

【特許出願人】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 翰二

【指定代理人】

【識別番号】 220000334

【氏名又は名称】 工業技術院名古屋工業技術研究所長 榎本 祐嗣

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長 梶村 翰二の指定代理人

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液相化学反応の選択性向上方法及びその反応システム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノメートル次元の細孔を多数有する粒子を充填した溶液反応カラム内に反応溶液を流して、液相化学反応の選択性を向上させる方法であって、化学反応溶液を、直径が数ナノメートル程度で長さが数十ナノメートル以上の極微細な小孔中を流すこと、その間に、反応開始／促進手段で反応を誘起すること、を特徴とする液相化学反応の反応選択性向上方法。

【請求項2】 レーザ光を照射して反応を誘起する請求項1に記載の液相化学反応の選択性向上方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の方法に用いる溶液流通反応システムであって、数ナノメートルの細孔を多数有する粒子を充填した反応カラム、送液のための加圧ポンプ、1種以上の反応液の溶液溜め、溶液を混合する混合室、反応後の反応生成物の溶液溜め、それらを結ぶチューブシステム、及び反応開始／促進手段、を構成要素として含有し、反応液を溶液溜めより混合室へ送液し、次いで、ポンプで加圧下に反応カラムに送液し、その間に、反応開始／促進手段で反応を誘起し、反応後の反応液を溶液溜めに送液するようにしたことを特徴とする反応システム。

【請求項4】 反応開始／促進手段が、レーザ光照射手段である請求項3に記載の反応システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶液化学反応の選択性向上方法及びその反応システムに関するものであり、更に詳しくは、化学工業分野での溶液流通系を用いた化学反応において、例えば、二分子間で開始された反応においては反応相手分子以外との、また、単分子反応にあっては励起状態の反応分子と他の溶質分子との、それぞれの衝突頻度を、溶質及び溶媒分子の並進拡散を抑制することで低減し、これらの衝突による副反応を防止し、反応の選択性を向上するために用いる、液相化学反応の選

択性向上方法及び当該方法に用いる溶液流通反応システムに関するものである。

本発明の方法及び反応システムを有効利用することにより、目的反応の収量増加及び選択性を高めることが可能になる。

【0002】

【従来の技術】

従来、反応分子と他の溶質分子との衝突を低減する方法として、ミセルを用いる方法が良く知られている。化学反応における反応分子の“閉じ込め”効果は、例えば、ミセル中でのラジカル対を経由する反応で観測されており、スーパーケージ効果（以下、単にケージ効果と略称）として知られている。しかし、ミセル等（逆ミセルを含めた総称とする）を用いる場合、水（ミセル）又は炭化水素（逆ミセル）を溶媒に用いるという、溶媒選択上の制限がある他、反応生成物を多量のミセル形成化合物から分離する操作が必要であり、ミセル分子を再生利用する場合はその精製という余分の操作も必要である。従って、従来の技術は、限られた溶媒以外は用いられない他、反応生成物の分離に相当の手間がかかるという欠点がある。従来の技術の二番目として、反応分子を数ナノメートルの直径を持つ円筒状空間（以下、ナノ空間）に吸着させることで、並進拡散を防止し、反応選択性を向上させる方法がある。この場合は、ナノ空間を与える物質との相互作用が強く、一般に、反応後に反応物を溶媒等で分離するなどの操作が必要である。また、所謂バッチ式であるため、反応とその後の処理の能率が低いなどの欠点がある。

【0003】

化学的に安定な物質が壁を形成するナノメートル次元の空間としては、現時点ではメソポーラスシリカ（例えば、MCM-41）と呼ばれるものが良く知られている。しかし、古典的な流体力学では2-3ナノメートルのチューブの中を反応液を流すことが事実上不可能であると考えられる。実際、ポアズイユの法則によれば、流速は圧力降下と管の半径の四乗に比例し、粘度に反比例するので、半径1.5mmの細管の場合は1センチポアズの粘度を持つ溶液は、10cmの長さ当り0.25パスカルという小さな圧力で0.3ml/minの速さで流れる。しかし、半径が1.5nmになると、カラムの単位断面積当りの管の本数は半

径の逆二乗に比例して多くなることを考慮しても、同じ流速を得るのに、2500億パスカル（250万気圧）を要する。もっとも、細孔を持つ粉状物質を充填したカラムの場合、数ミクロン程度の粒子間の空間があるので、これよりかなり少ない圧力で流すことは可能である。しかし、その圧が1/100になったとしても実現可能な値ではない。また、両方が開放状態の細孔では並進拡散が起こるので、化学反応においてケージ効果は常識的には考えられない。従って、このような細孔物質をカラムに充填し、細孔中に溶液を流して反応を制御するという発想は今まで無かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、液相化学反応における副反応を防止し、反応の選択性を向上させる方法を開発することを目標として銳意研究を積み重ねた結果、連続的流通法で数ナノメートルという極小細孔中に反応溶液を流す場合、上記ポアズイユ則は破綻し、比較的低圧力で反応溶液を流し得ることができ、また、その細孔中を流れる間に、反応開始／促進手段で反応を誘起することでミセル等を用いずに反応の選択性を向上させるという所期の目的を達成し得ることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明が解決しようとする課題は、連続的流通法でミセル等を用いずに微小空間中に反応分子を閉じ込めることにより、反応選択性の向上を実現することである。

本発明は、液相化学反応の選択性を向上させる方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記方法に用いる溶液流通反応システムを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

(1) ナノメートル次元の細孔を多数有する粒子を充填した溶液反応カラム内に反応溶液を流して、液相化学反応の選択性を向上させる方法であって、化学反応

溶液を、直径が数ナノメートル程度で長さが数十ナノメートル以上の極微細な小孔中を流すこと、その間に、反応開始／促進手段で反応を誘起すること、を特徴とする液相化学反応の反応選択性向上方法。

(2) レーザ光を照射して反応を誘起する前記(1)に記載の液相化学反応の選択性向上方法。

(3) 前記(1)又は(2)に記載の方法に用いる溶液流通反応システムであって、数ナノメートルの細孔を多数有する粒子を充填した反応カラム、送液のための加圧ポンプ、1種以上の反応液の溶液溜め、溶液を混合する混合室、反応後の反応生成物の溶液溜め、それらを結ぶチューブシステム、及び反応開始／促進手段、を構成要素として含有し、反応液を溶液溜めより混合室へ送液し、次いで、ポンプで加圧下に反応カラムに送液し、その間に、反応開始／促進手段で反応を誘起し、反応後の反応液を溶液溜めに送液するようにしたことを特徴とする反応システム。

(4) 反応開始／促進手段が、レーザ光照射手段である前記(3)に記載の反応システム。

【0006】

【発明の実施の形態】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明者らは、ナノメートル次元の細孔中をその半径に近い径を持つ分子が流れる場合、その流れは巨視的次元の連続流体のものと著しく異なる筈だと考え、2-3ナノメートルの細孔で出来たミクロンサイズの粒子(MCM-41)を密に充填したカラム(内径3mm)に溶液を流す実験を行い、70気圧(7×10^6 パスカル)程度の低い圧力でも上記流速程度の速さで流れることを発見した。更に、このナノメートルサイズの細孔を流れる際には、短時間であってもクラスターを作る傾向にある溶媒分子を用いる場合、分子は集団として移動する傾向にあり、従って、縦方向の並進拡散も阻害されることが解った(Chemical Physical Letterに投稿、印刷中)。例えば、単分子反応であれば、励起された分子は、細孔を流れている間は他の溶質分子と衝突することは無く、分子内反応の確率が高まる。更に、反応する2分子が細孔内を流れる場合、お

互いの位置関係は変わらず、他の反応分子ペアと近づくことはない。

この様にして、反応溶媒の大きさ、クラスターの作り安さなどを考え、ある径以下の細孔をもつ、例えば、メソポーラスシリカを充填したカラム内で反応を起こすことで、上記課題が解決されることが判った。

【0007】

本発明の方法は、単分子反応、二分子間の反応、及び多分子間の反応に適用可能であり、例えば、単分子反応では、励起状態の反応分子と他の溶質分子との衝突が低減され、また、この分子間反応では、反応分子と反応相手分子以外との衝突が低減され、それらの衝突による副反応を抑制することが可能となる。

本発明において、反応分子としては、例えば、後記する実施例に示すキサントン（XO）とキサンテン（XH₂）が例示されるが、本発明の方法は、液相化学反応であれば、適宜の反応分子に適用可能であり、反応分子の種類は、特に制限されない。他の反応分子の例として、例えば、ベンゾフェノン、ジアゾベンゼン、過酸化ベンゾイル、アセトフェノン、アゾビスイソブチロニトリル、アセトン、ジベンゾイルケトンなどが例示される。

また、反応溶媒についても、充填された粒子（充填剤）に影響しないものであれば良く、特に制限されない。

【0008】

本発明では、ナノメートル次元の細孔を多数有する粒子が使用されるが、具体的には、直径が数ナノメートル程度で長さが数十ナノメートル以上の極微細な小孔を有する粒子、が用いられる。このような粒子として、例えば、2-3ナノメートルの細孔を有するミクロンサイズのメソポーラスシリカ、吸着能を低下させるべく表面修飾したカーボンナノチューブ、メソポーラスアルミニシリケート、球状細孔を有するアロフェンなどが好適なものとして例示される。

これらの粒子は、反応カラムに充填して使用されるが、当該反応カラムとしては、例えば、耐圧性を付与したパイレックスカラム、光を反応開始／促進手段に用いない場合は、ステンレスカラム、短紫外光を反応開始手段として用いる場合は、石英カラムなどが例示される。内径と長さは、送液ポンプの加圧及び送液能力次第であり、幅広く変えることができる。

【0009】

反応液の流速は、目的とする反応に関係する中間体分子が、副反応の原因となる分子から隔離される形で、目的とする反応が終了する時間まで、ナノメートルサイズの小孔中を流れるよう、決定されれば良い。この選択性の程度は、粒子の細孔の大きさ（種類）、反応分子や溶媒の種類と大きさ、反応開始／促進手段の強度などにより制御可能である。

【0010】

上記本発明の方法に用いる溶液流通反応システムは、数ナノメートルの細孔を多数有する粒子を充填した反応カラム、送液のための加圧ポンプ、1種以上の反応液の溶液溜め、溶液を混合する混合室、反応後の反応生成物の溶液溜め、それらを結ぶチューブシステム、及び反応開始／促進手段、を構成要素として含有して構成されるが、それらの装置の具体的な形状及び構造は、特に制限されるものではない。また、反応開始／促進手段としては、例えば、レーザ光照射手段が例示されるが、これに限らず、反応分子を励起し、反応を誘起する手段であれば、適宜の手段を用いることができる。例えば、赤外線、X線、γ線、マイクロ波パルス、各種粒子線が例示される。

【0011】

本発明は、ナノメートル程度の径を持つ細孔物質を充填した溶液反応カラム内に、反応溶液を並進拡散を低減した形で流す技術に関するものである。その効果として、多くの一分子反応における副反応としての二分子反応の防止、二分子反応における選択性の向上などを、多くの有機溶媒中の反応に期待することを可能にする。ケージ効果で有名なミセル系を用いる場合、溶媒が水等の狭い範囲に限られる他、ミセルを形成する物質を反応後分離する必要がある。これに対し、本発明は、充填剤（例えば、シリカ）を壊さないものであれば、酸性の溶媒であれ、アルコールであれ、多くの溶媒中でケージ効果が期待できる。

【0012】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例

本実施例では、キサントン（XO）とキサンテン（XH₂）の反応系について検討した。

(1) ケージ効果の評価

キサントン（XO）とキサンテン（XH₂）のイソプロピルアルコール溶液にレーザ光を照射すると、光を吸ったキサントンは励起三重項状態となり、近くにキサンテンが来れば水素を引き抜いて、XOH・ラジカルとXH・ラジカルのラジカル対を作る。もし、ラジカル間でランダムに反応が起こると、XH-XH、XOH-XH、XOH-XOHが1:2:1の比で生成する。一方、ある小さな空間に両ラジカルが閉じ込められるとXOH-XHのみが生成するので、

【0013】

【数1】

$$F = \frac{[XOH - XOH] - [XOH - XOH] - [XH - XH]}{[XOH - XOH] + [XOH - XOH] + [XH - XH]} \quad (1)$$

【0014】

とFを定義すると、ラジカル対内のみで反応が起こった場合はF=1となり、ラジカル対が100%の確率でバラバラになり、完全にラジカル間のランダムな反応が起こった場合、F=0となる。従って、Fはケージ効果を評価する良いパメータになり得る。

【0015】

(2) 反応装置

本実施例で用いた溶液流通反応システムを図1に示す。

反応液は、液溜め1より混合室2へ送られ、ポンプ3で加圧下5の中を送られ

る。5の反応カラムには、細孔物質4が充填されていて、耐圧構造になっている。5の上下のブロックは、充填剤が移動しないようにフィルターを含んだジョイントである。本実施例では、レーザ光7を照射して反応を起こしているが、他の手段で反応を誘起することも適宜可能である。6は液溜め及び集まつた反応液である。

【0016】

(3) 方法

内径3mmのパイレックスカラムに、MCM-41で細孔径がそれぞれ2.5, 3.1, 3.9nmのもの（それぞれ、MCM(2.5)、MCM(3.1)、そして、MCM(3.9)と略記する）を充填し、その中を流速10cm/minで流れるXO(1mM)とXH₂(3mM)を流し、355nmのレーザ光照射を行った。

【0017】

(4) 結果

反応生成物の分析の結果、Fはそれぞれ0.54、0.38、及び0.15であった。セル内の溶液が通れる空間の約半分が細孔であり、残り半分は粒子間の空間だったので、MCM(2.5)の場合、細孔内でのラジカル対間のランダムな反応は起こらないことが解った。このことは、細孔径を反応分子と溶媒との関係において変えることにより、液相化学反応の選択性が制御できることを示すものである。

【0018】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、ナノメートル次元の細孔を多数有する粒子を充填した溶液反応カラム内に反応溶液を流して、液相化学反応の選択性を向上させる方法であって、化学反応溶液を、反応開始以後に直径が数ナノメートル程度で長さが数十ナノメートル以上の極微細な小孔中を流すこと、その間に、反応開始／促進手段で反応を誘起すること、を特徴とする液相化学反応の選択性向上方法、及びその溶液流通反応システムに係り、本発明により、1) ミセル系を用いずに、液相化学反応における副反応の防止、反応の選択性の向上を実現させるこ

とができる、2) ナノメートル次元の細孔を有する粒子の微小空間中に反応分子を閉じ込めることにより、反応を制御することができる、3) 反応分子の分子内反応の確率が高まる、4) 溶質及び溶媒分子の並進拡散が制御される、5) ミセル系と異なり、溶媒の種類が限定されず、また、反応生成物の分離が簡便且つ容易である、6) 連続流通反応を容易に構築できる、という格別の効果が得られる

【図面の簡単な説明】

【図1】

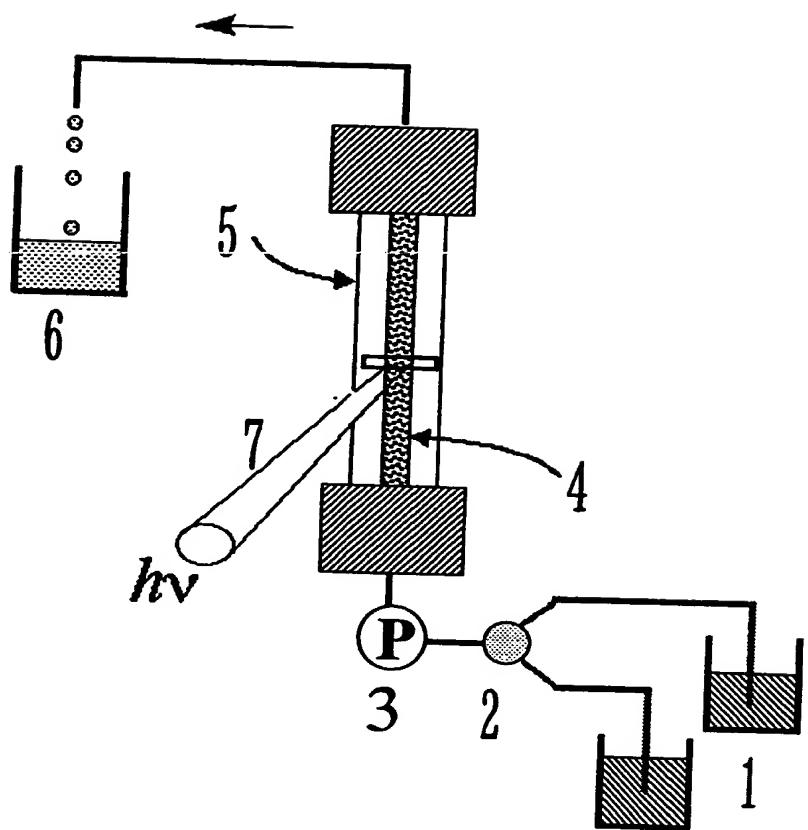
本発明の溶液流通反応システムの概略図を示す。

【符号の説明】

- 1 液溜め
- 2 混合室
- 3 ポンプ
- 4 細孔物質
- 5 反応カラム
- 6 反応液
- 7 レーザ光

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液相化学反応の選択性向上方法及びその反応システムを提供する。

【解決手段】 ナノメートル次元の細孔を多数有する粒子を充填した溶液反応カラム内に反応溶液を流して、液相化学反応の選択性を向上させる方法であって、化学反応溶液を、直径が数ナノメートル程度で長さが数十ナノメートル以上の極微細な小孔中を流すこと、その間に、反応開始／促進手段で反応を誘起すること、を特徴とする液相化学反応の反応選択性向上方法、及びその溶液流通反応システム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-283721
受付番号	50001196491
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成12年 9月28日

＜認定情報・付加情報＞

【特許出願人】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
【氏名又は名称】	工業技術院長

【指定代理人】

【識別番号】	220000334
【住所又は居所】	愛知県名古屋市北区平手町1-1
【氏名又は名称】	工業技術院名古屋工業技術研究所長

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日 1990年 9月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名 工業技術院長